

460-102 US



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

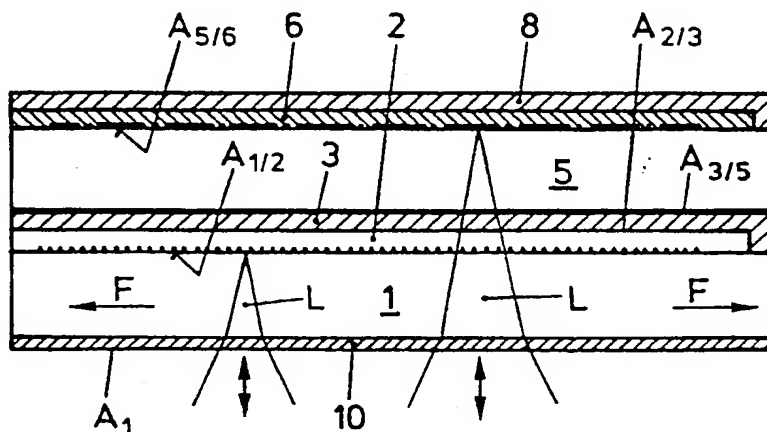
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : G11B 7/24, 7/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/70606 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH00/00249</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Mai 2000 (05.05.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 921/99 14. Mai 1999 (14.05.99) CH</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BALZERS AKTIENGESELLSCHAFT [LI/LI]; FL-9496 Balzers (LI).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUBS, Martin [CH/CH]; Im unteren Stieg, CH-7304 Maienfeld (CH).</p> <p>(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siew- erdstrasse 95, CH-8050 Zürich (CH).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A HYBRID DISK, AND HYBRID DISK

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON HYBRID-DISKS UND HYBRID-DISK

(57) Abstract

A semi-permeable layer system (2) is inserted behind a first substrate (1) which is transparent in a given spectral band. A further substrate (5) which is transparent in the above-mentioned band is placed therebehind. A reflecting layer system (6) follows. A moisture-proof system (10) is provided on top of the first substrate which is also transparent in the above-mentioned spectral band. The semi-permeable layer system, reflecting layer system and anti-moisture system are deposited by means of a vacuum coating method of the same type.



(57) Zusammenfassung

Eine Hybrid-Disk ist wie folgt hergestellt: Hinter einem ersten in einem gegebenen Spektralband transparenten Substrat (1) ist ein halbdurchlässiges Schichtsystem (2) eingebaut. Diesbezüglich wiederum dahinter ist ein weiteres Substrat (5), im erwähnten Spektralband transparent, vorgesehen. Es folgt ein Reflexionsschichtsystem (6). Über dem ersterwähnten Substrat ist ein Feuchtigkeitsschutzsystem (10) vorgesehen, wiederum im erwähnten Spektralband transparent. Dabei werden das halbdurchlässige Schichtsystem, das Reflexions-Schichtsystem sowie das Feuchtigkeitsschutzschichtsystem mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren gleichen Typs abgelegt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Herstellen von Hybrid-Disks und Hybrid-Disk

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Herstellen von Hybrid-Disks, mit einem ersten, bei gegebenem Spektralband transparenten Substrat sowie, dahinter, einem in besagtem Band halbdurchlässigen Schichtsystem, weiter, wiederum dahinter, einem weiteren, in besagtem Band transparenten Substrat und schliesslich, wiederum dahinter, einem Reflexionsschichtsystem.

Es wird auf die im Rahmen der Recherche internationaler Art gefundenen Dokumente hingewiesen, nämlich:

- 10 - EP 0 516 178 (JP 4353641)
- EP 0 762 406 (US 5 965 228; WO 9709715; JP 9265659)
- JP 0714696 (Patent Abstract of Japan Vol. 1995, No. 09, 31. Oktober 1995)
- EP 0 467 705 (US 5 490 131; JP-4364248)
- 15 - US 5 450 380
- EP 0 834 874,

ohne jegliche Wertung ihrer Bedeutung für die vorliegende Erfindung.

In Fig. 1 ist schematisch der übliche Aufbau einer Hybrid-Disk, auch als Super Audio CD bekannt, dargestellt. Die Disk weist ein erstes, transparentes Substrat 1 auf, dessen eine Fläche A_1 aussen gegen Umgebungsatmosphäre liegt. An seiner zweiten, innenliegenden Fläche $A_{1/2}$ ist ein halbdurchlässiges Schichtsystem 2 vorgesehen, welches wiederum mit seiner innenliegenden Fläche $A_{2/3}$ an einer Klebstoffschicht 3 anliegt. Die Innenfläche $A_{3/5}$ der Klebstoffschicht liegt an einem weiteren, transparenten Substrat 5 an, dessen innenliegende Fläche $A_{5/6}$ an einem Reflexionsschichtsystem 6 anliegt. Letztere ist üblicherweise gegenüber Umgebungsatmosphäre durch eine Schutzschicht 8, z.B. eine Schutzlackschicht, geschützt.

Im Bereich der Fläche $A_{1/2}$ ist ein Informations-Prägemuster vorgesehen, ein zweites im Bereich der Fläche $A_{5/6}$. Laserlicht L innerhalb eines vorgegebenen Spektralbandes, üblicherweise im Bereiche zwischen 600 nm und 800 nm, insbesondere zwischen 630
5 nm und 780 nm, wird, zum Auslesen der Information, auf die Disk, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt, aufgebracht. Die erwähnte Information wird einerseits aus dem reflektierten Teilstrahl von der halbdurchlässigen Schicht 2 ausgelesen, andererseits an dem vom Reflexionsschichtsystem reflektierten Teil-
10 strahl. Entweder wird ein einziger Laserstrahl zum Auslesen der gesamten Information eingesetzt, welcher dann an der halbdurchlässigen Schicht 2 geteilt wird, oder es werden zwei verschiedene Laserstrahlen eingesetzt mit im genannten Spektralband spezifischen Wellenlängen.

15 Wesentlich im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der strukturelle Aufbau derartiger Hybrid-Disks, und nicht die Informationsauslese- oder -aufbringe-Technik, beide sind bekannt.

Ersichtlich ist, im Rahmen der vorliegenden Erfindung wesentlich, dass der Schichtungs-Aufbau der Disk asymmetrisch ist,
20 während einerseits die Substratfläche A_1 an Umgebungsatmosphäre liegt, liegt andererseits ein Schichtsystem, sei dies eine Schutzschicht 8, sei dies das Reflexionsschichtsystem 6, an Umgebungsatmosphäre.

Substratmaterialien, welche für die erwähnten Disks eingesetzt
25 werden, wie beispielsweise Polycarbonat, nehmen - unbeschichtet - relativ rasch Feuchtigkeit aus der Umgebung auf. Damit ergibt sich, wie aus Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich und wie mit den Pfeilen F angedeutet, eine Ausdehnung des äusseren Substrates 1, womit sich die Disk bimetallähnlich, gemäss Fig. 1, konkav
30 nach oben biegt. Bei Erniedrigung der Umgebungsluftfeuchtigkeit zieht sich das erwähnte Substrat 1 zusammen, die Disk verbiegt sich gemäss Darstellung von Fig. 1 konkav nach unten.

Diese Verformung wird durch die sogenannte radiale Deviation charakterisiert. Sie ist definiert als Winkelabweichung eines von der Substratoberfläche A₁ reflektierten Strahles und darf für den DVD-Standard (DVD: Digital Video Disks) $\pm 0,8^\circ$ nicht überschreiten. Eine Erwärmung auf 30° bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % bewirkt aber eine Änderung der radialen Deviation von rund $1,2^\circ$.

Grundsätzlich ist es bekannt, Substrate von Speicherscheiben gegen Feuchtigkeit mittels einer Feuchtigkeitsschutzschicht zu schützen. Dabei werden aber Beschichtungsverfahren zum Aufbringen dieser Feuchtigkeitsschutzschicht eingesetzt, welche nicht in den Produktionstakt von Hybrid-Disks passen, da sie z.B. Schutzlackierung ersetzen oder Vakuumbeschichtungstechniken, die sich grundsätzlich - insbesondere auch, was Beschichtungszeiten anbelangt - von denjenigen unterscheiden, die zum Ablegen der übrigen Schichtsysteme an der Hybrid-Disk eingesetzt werden. Wir unterscheiden folgende Typen von Vakuumbeschichtungsverfahren:

- Sputtern, dabei reaktives oder nicht-reaktives mit allen bekannten elektrischen Speisungstechniken, nämlich DC-Speisung, AC+DC-Speisung, AC-Speisung bzw. gepulste DC-Speisung, jeweils magnetfeldunterstützt oder nicht.
- Arcverdampfen durch Ausnützung einer Niederspannungs-Hochstrombogenentladung, durch welche Targetmaterial am wandernden Fusspunkt aufgeschmolzen wird (Arc Evaporation), wiederum reaktiv oder nicht-reaktiv, Magnetfeld-beeinflusst oder nicht.
- Thermisches Verdampfen, wie Elektronenstrahlverdampfen, reaktiv oder nicht-reaktiv.
- CVD-Verfahren, bei denen Material ohne Plasmaunterstützung aus der Gasphase abgeschieden wird

- Plasmapolymerisation.

PECVD-Verfahren werden grundsätzlich Mischverfahren genannt, bei welchen, wie beispielsweise beim reaktiven Sputtern, plasmaunterstützt Beschichtungsmaterial aus der Gasphase abgeschieden wird.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Beschreibung von gleichen Typen von Vakuumbeschichtungsverfahren gesprochen wird, so sind obgenannte Typen gemeint.

Es ist unter einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung Aufgabe, ein Verfahren eingangs genannter Art zu schaffen, welches sich einfach in bestehende Fertigungszyklen für Hybrid-Disks integrieren lässt.

Beim Verfahren eingangs genannter Art, bei dem man das halbdurchlässige Schichtsystem sowie das Reflexionsschichtsystem mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren gleichen Typs ablegt, wird diese erste Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man über dem ersten Substrat ein im erwähnten Spektralband, also insbesondere im Spektralband von 600 nm bis 800 nm, transparentes Feuchtigkeitsschutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren ablegt, welches wiederum gleichen Typs ist.

Berücksichtigt man nämlich, dass die Hybrid-Disks in einer Inline-Abfolge von Beschichtungszyklen - wie für das Ablegen des halbdurchlässigen Schichtsystems und des Reflexionsschichtsystemes - gefertigt werden, so ist ersichtlich, dass man sowohl bezüglich Anlagenkonfiguration wie auch bezüglich Takt-Steuerung wesentliche Vorteile erwirkt, wenn wie vorgeschlagen vorgegangen wird.

Im weiteren werden gemäss vorbekannten Techniken Feuchtigkeitsschutzschichten auf Speicherscheiben durch Verfahren abgelegt, welche z.B. mehrere Behandlungsschritte erfordern, welche sich

relativ schwierig automatisieren und relativ schwierig beherrschen lassen, wie beispielsweise durch Wärmebehandlung, dann Flüssigbeschichtung, spin coating etc. oder z.B. mittels Plasmavorbehandlung, Beschichten, dann Wärmebehandeln, nur als Beispiele erwähnt.

Unter einem zweiten Aspekt stellt sich somit die vorliegende Erfindung zur Aufgabe, ein Verfahren eingangs genannter Art zu schaffen, bei welchem die erwähnten feuchtigkeitsbedingten Probleme, Verbiegung der Disk, hocheffizient, relativ einfach automatisier- und beherrschbar gelöst werden.

Hierzu zeichnet sich das eingangs genannte Verfahren dadurch aus, dass man über dem ersten, transparenten Substrat ein im genannten Spektralband transparentes Feuchtigkeitsschutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht durch Sputtern aufbringt.

Unter einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt sie sich zur Aufgabe, die erwähnten feuchtigkeitsbedingten Verbiegungsprobleme so effizient wie nur möglich zu lösen.

Dies wird beim eingangs genannten Verfahren dadurch gelöst, dass man über dem transparenten Substrat ein Feuchtigkeitsschutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid ablegt und/oder aus mindestens einer Schicht aus Siliziumoxinitrid.

Bevorzugterweise werden mindestens zwei der genannten Lösungen, also

- Einsatz eines bereits für das Disk-Herstellungsverfahren eingesetzten Beschichtungsverfahrens,
- Ablegen eines Feuchtigkeitsschutzschichtsystems durch Sputtern,

- Ablegen eines Feuchtigkeitsschutzschichtsystems aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder aus Siliziumoxinitrid,

mindestens paarweise kombiniert eingesetzt oder, in Kombination, alle drei Aspekte.

Um zu verhindern, dass durch Aufbringen des erwähnten Feuchtigkeitsschutzschichtsystems auf die Substratfläche A_1 gemäss Fig. 1 namhafte Lasersignal-Verluste durch Reflexion an der Substrat-Vorderseite in Kauf zu nehmen sind, wird weiter vorgeschlagen, dass man den Brechungsindex des Materials bzw. der Materialien des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems höchstens gleich dem Brechungsindex des Materials des ersten, transparenten Substrates wählt, dabei insbesondere den erwähnten Brechungsindex n im Bereiche

$$1,47 \leq n \leq 1,7,$$

dabei bevorzugt im Bereich

$$1,5 \leq n \leq 1,6,$$

insbesondere bevorzugt

$$n \leq 1,57$$

wählt, unter Berücksichtigung herkömmlicher Substratmaterialien, wie beispielsweise von Polycarbonat mit einem Brechungsindex $n_s = 1,57$.

Um im weiteren die durch Aufbringen des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems entstehenden Absorptionsverluste zu minimalisieren, wird vorgeschlagen, als Material bzw. als Materialien des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems ein Material mit einer Extinktionskonstanten k zu wählen, für welche gilt:

$$10^{-4} \leq k \leq 5 \times 10^{-3},$$

dabei bevorzugt

$$k \leq 10^{-3}.$$

Wird das Feuchtigkeitsschutzschichtsystem durch Sputtern abgelegt, so bevorzugterweise durch reaktives Sputtern eines Siliziumtargets in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre.

Zur Herstellung einer Siliziumoxinitridschicht wird zusätzlich Stickstoff als Reaktivgas verwendet. Dabei sind relativ hohe Anteile an Stickstoff im Reaktivgasgemisch erforderlich, um die Stöchiometrie der Schicht wesentlich zu verändern. Das Beifügen von Stickstoff zum Reaktivgas erhöht ausserdem die Stabilität des Sputterprozesses, da das Vergiften des Targets durch Sauerstoff verringert wird. Zusätzlich wird auch die Gleichförmigkeit der Beschichtung verbessert, was die Abscheidung dünnerer Schichten bei gleicher Wirkung erlaubt. Es ist durchaus möglich, das Feuchtigkeitsschutzschichtsystem durch zeitlich gestaffeltes Ablegen von Siliziumoxid und von Siliziumoxinitrid, gegebenenfalls mit fliessendem Übergang, durch entsprechende Steuerung der Reaktivgaszusammensetzung zu realisieren.

Bei bevorzugtem Ablegen des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder aus Siliziumoxinitrid wird weiter bevorzugt vorgeschlagen, dieses mit einer Dicke von mindestens 10 nm und, bevorzugt, von höchstens 50 nm einzusetzen.

Das Einhalten der erwähnten optischen Konstanten n und k wird bei Einsatz von unterstöchiometrischem Siliziumoxid als Material des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems durch genauen Einhalt einer erwünschten Stöchiometrie x/y an der Si_xO_y -Schicht realisiert, was bevorzugterweise durch Verfolgen des Beschichtungsprozesses mittels eines Plasmaemissions-Monitors und/oder durch

Messen des Reaktivgas-Partialdruckes überwacht und, mit den entsprechenden Messgrößen als IST-Werte, der Beschichtungsprozess gesteuert oder geregelt wird, z.B. durch manuellen oder, bevorzugt, durch automatischen Eingriff beispielsweise auf Entladungsstrom und/oder -spannung und/oder Reaktivgasfluss:

Bei Verwendung von O₂/N₂-Reaktivgasgemischen für die Siliziumoxinitridschicht ist die Einstellung des Brechungsindex über das Mischungsverhältnis und die Einstellung des Reaktivgasflusses sogar ohne Überwachung und Regelung dieser Größen (Targetspannung, Reaktivgaspartialdruck) möglich.

Ein besonders geeignetes Beschichtungsverfahren des Typs Sputtern ist DC-Sputtern, wie insbesondere Magnetronsputtern. Aufgrund der elektrischen Isolationseigenschaften als Feuchtigkeitsschutzschichtsystem eingesetzter Materialien, wie bevorzugt und insbesondere des unterstöchiometrischen Siliziumoxids und/oder Siliziumoxinitrides, sollen, bei DC-Sputtern, Massnahmen gegen das bekannte sogenannte "arcing" getroffen werden, Massnahmen, die verhindern, dass aufgrund einer Isolationsbelegung auf dem leitenden Targetmaterial eine elektrische Störfunkenbildung entsteht. Dies wird insbesondere bei Einsatz des erwähnten unterstöchiometrischen Siliziumoxids und/oder Siliziumoxinitrides durch Verwendung eines halbleiterdotierten Siliziumtargets gelöst und/oder dadurch, dass zwischen einem die Sputterquelle speisenden DC-Generator und der Sputterquelle ein intermittierend hochohmig und niederohmig geschalteter Stromkreis vorgesehen wird. Bezüglich dieser Technik sei vollumfänglich auf die EP-A-564 789 derselben Anmelderin verwiesen.

Eine weitere Variante, das erwähnte Arcing zu verhindern, ist, die Sputterbeschichtung intermittierend in derselben reaktiven Prozessatmosphäre ab mindestens zwei vorgesehenen Targets durchzuführen, insbesondere ab konzentrischen Ringtargets.

Im weiteren vereinfacht sich die Feuchtigkeitsschutzschichtsystem-Abscheidung dadurch ganz wesentlich, dass die Hybrid-Disk-Werkstücke auch beim diesbezüglichen Beschichtungsverfahren bezüglich der Beschichtungsquelle stationär gehalten werden können. Dies erleichtert ganz wesentlich das Laden und Entladen der Werkstücke an den zugeordneten Beschichtungsprozess-Stationen.

Eine erfindungsgemässe Hybrid-Disk mit einem ersten, in einem gegebenen Spektralband transparenten Substrat, dahinter einem im gegebenen Band halbdurchlässigen Schichtsystem, dahinter einem weiteren, im gegebenen Band transparenten Substrat und, weiterhin dahinter, einem Reflexionsschichtsystem, weist zwischen dem ersten Substrat und Umgebungsatmosphäre ein Schichtsystem aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder Siliziumoxinitrid auf.

Die Erfindung wird anschliessend anhand weiterer Figuren sowie eines Beispiels bevorzugter Ausführungsform erläutert.

Die weiteren Figuren zeigen:

Fig. 2 in einer Darstellung analog zu Fig. 1, schematisch einen Ausschnitt aus einer erfindungsgemässen Hybrid-Disk,

Fig. 3 in Abhängigkeit der abgelegten Feuchtigkeitsschutzschicht-Dicke, die resultierende radiale Deviation an einer Hybrid-Disk bei Schutzschicht aus stöchiometrischem Siliziumdioxid (a) bzw. unterstöchiometrischem Siliziumoxid (b).

In Fig. 2 ist der Ausschnitt einer Hybrid-Disk gemäss Fig. 1 mit denselben Bezugszeichen dargestellt, weiterentwickelt aber gemäss vorliegender Erfindung. Über der Fläche A_1 des ersten Substrates 1 ist erfindungsgemäss, und wie einleitend bereits ausführlich beschrieben wurde, das erfindungsgemäss abgelegte

bzw. aus erfindungsgemäsem Material bestehende Feuchtigkeitsschutzschichtsystem 10 vorgesehen. Es erübrigt sich an dieser Stelle, und aufgrund der bereits einleitend gegebenen Erläuterungen zur vorliegenden Erfindung, diese mit Blick auf Fig. 2 zu wiederholen.

Es wurden Hybrid-Disks aus zwei Substraten 1 bzw. 5 gemäss Fig. 2 von je 0,6 mm Dicke mit dem halbdurchlässigen Schichtsystem 2 und dem Reflexionsschichtsystem 6 beschichtet und - 3 - verklebt. Die Fläche A_1 wurde, mit unterschiedlichen Schichtdicken, mit stöchiometrischem SiO_2 bzw. unterstöchiometrischem SiO_x mit $x < 2$ beschichtet. Die Schichten wurden mittels reaktivem DC-Sputtern - Magnetronsputtern - ab metallischem Silizium in Sauerstoff enthaltender Atmosphäre aufgebracht. An einer handelsüblichen Anlage SDS131 der Anmelderin wurden folgende Prozessbedingungen eingestellt:

Sputterleistung:	3 kW
Argonfluss:	30 sccm
Reaktivgas:	O_2 , mit zwischen 45 sccm für unterstöchiometrische Schichten und 50 sccm für stöchiometrische Schichten eingestelltem Fluss.

Es wurde eine Magnetronsputterquelle ARQ131 der Anmelderin, mit bewegtem Magnetsystem, eingesetzt, zur Erzielung eines möglichst regelmässigen Targetabtrages.

Zur Vermeidung des oben beschriebenen Arcings wurde zwischen einem DC-Generator zur Magnetronspeisung und den Magnetron-Quellenanschlüssen ein intermittierend hoch- und niederohmig geschalteter Stromkreis bzw. Parallelchopper eingesetzt.

Es ergab sich eine Beschichtungsrate von 8,7 nm/sec., was für die bevorzugt eingesetzten Schichtdicken von 20 bis 50 nm eine

Beschichtungszeit von ca. 2,5 bis ca. 6 sec. ergibt. Es resultierten Schichten mit

$n = 1,65$; $k = 0,002$ für unterstöchiometrisches Siliziumoxid bzw.

5 $n = 1,47$; $k = 0,0002$ für stöchiometrisches Siliziumdioxid.

Anschliessend wurden die beschichteten Hybrid-Disks einem Klimatest unterzogen:

10 Von einem Anfangszustand entsprechend 20°C Umgebungstemperatur und ca. 40 % rel. Luftfeuchtigkeit wurden die Hybrid-Disks während 24 h bei einer Umgebungstemperatur von 50°C und einer rel. Luftfeuchtigkeit von ca. 95 % gelagert.

15 In Fig. 3 sind die Testresultate zusammengestellt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass, ähnlich Hybrid-Disks überhaupt ohne Feuchtigkeitsschutzbeschichtungssystem, Hybrid-Disks mit einer stöchiometrischen SiO_2 -Beschichtung sich aufgrund der Versuchsbedingungen und aufgrund von Wasseraufnahme um 1,5 bis 2° radialer Deviation verbiegen. Bei Hybrid-Disks, welche mit unterstöchiometrischem Siliziumoxid beschichtet wurden, ergab
20 sich eine äusserst relevante Reduktion dieser radialen Deviation, abhängig von der Schichtdicke, bis um einen Faktor von mehr als 3. Ebenso gute Ergebnisse ergeben sich bei Ablegen des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems aus Siliziumoxinitrid. Dabei wird als Reaktivgas ein O_2/N_2 -Gasgemisch eingesetzt und die optischen Konstanten durch das Reaktivgasmischungsverhältnis bzw.
25 die Partialdrücke eingestellt.

Es zeigt sich weiter, dass die weitaus bevorzugten Beschichtungsmaterialien, nämlich unterstöchiometrisches Siliziumoxid bzw. Siliziumoxinitrid, noch weitere wesentliche Vorteile mit
30 sich bringen:

Bei Temperaturänderungen dehnen sich die Hybrid-Disks und insbesondere die Substrate 1 und 5, damit auch Substrat 1 gemäss Fig. 2, aus. So ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von Polycarbonat α als ein üblicherweise als Substrat eingesetztes Material $65 \times 10^{-6}/K$. Die im Feuchtigkeitsschutzschichtsystem resultierenden Spannungen sind proportional zum Elastizitätsmodul E des Schichtmaterials. Stöchiometrisches Siliziumdioxid weist einen E-Modul von rund 30 bis 100 Gpa auf, der E-Modul von Polycarbonat ist 2 bis 2,5 Gpa. Das stöchiometrische Siliziumdioxid ist sehr spröde und bildet leicht Risse, durch welche, schichtmaterialunabhängig, Feuchtigkeit zum Substrat durchdringt.

Unterstöchiometrisches Siliziumoxid bzw. Siliziumoxinitrid hat bedeutend bessere mechanische Eigenschaften, d.h. einen wesentlich kleineren Elastizitätsmodul E und eine wesentlich höhere Bruchdehnung, verglichen mit stöchiometrischem Siliziumdioxid. Die erwähnten bevorzugten Materialien lassen sich, wie gezeigt wurde, einfach durch reaktives Sputtern von Siliziumtargets mit hoher Abscheiderate ablegen. Mit Hilfe gegebenenfalls überwachter Prozessführung wird dabei die Stöchiometrie so gestellt, dass der Brechungsindex des unterstöchiometrischen Siliziumoxids bzw. Siliziumoxinitrides im geforderten Bereich liegt. Dabei ist in diesem Spektralbereich das unterstöchiometrische Siliziumoxid bzw. das ebenfalls unterstöchiometrische Siliziumoxinitrid, welches bezüglich Brechungsindex die genannten Anforderungen erfüllt, auch praktisch absorptionsfrei.

Weil im Unterschied zum stöchiometrischen Siliziumdioxid das unterstöchiometrische Siliziumoxid bzw. Siliziumoxinitrid wesentlich weniger zu Rissbildung neigt, bildet es eine praktisch wasserundurchlässige, effiziente Schutzbarriere auf dem Substrat, und zwar gar ab den minimal angegebenen Schichtdicken von 10 nm. Die zum Ablegen hierzu erforderlichen Sputterzeiten von 2,5 bis 6 sec. liegen gut innerhalb des Zeitfensters, wel-

ches für Sputterbeschichten sowohl des Reflexionsschichtsystems wie auch des halbdurchlässigen Schichtsystems erforderlich sind. Dabei ist insbesondere zu betonen, dass das halbdurchlässige Schichtsystem bevorzugt durch reaktives Siliziumsputtern abgelegt wird, womit es sogar möglich ist, an ein und derselben Sputterstation beide Beschichtungen, nämlich halbdurchlässiges Schichtsystem und Feuchtigkeitsschutzschichtsystem, vorzunehmen.

Weil im weiteren die optischen und mechanischen Eigenschaften des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems, insbesondere beim bevorzugtem Einsatz von unterstöchiometrischem Siliziumoxid, stark vom exakten Einhalten eines erwünschten Stöchiometrieverhältnisses abhängen, ist es - wie erwähnt wurde - angezeigt, den Beschichtungsprozess zu überwachen. Dies kann mittels eines Plasmaemissions-Monitors, z.B. durch Messung des Intensitätsverhältnisses von Sauerstoff- und Argon-Plasmaemissionslinien, oder durch Messung von Farbveränderungen des Plasmas erfolgen, oder durch Überwachung des Reaktivgaspartialdruckes mittels Massenspektrometer, und In-situ-Regelung des Prozesses durch Stelleingriff insbesondere auf den Reaktivgasfluss, ggf. auf die elektrischen Entladungsparameter. Ist die Konstanz eingestellter Prozessparameter während einer ausreichend langen Zeit gewährleistet, so kann ein Wegdriften dieser Parameter und dabei Wegdriften eingestellter Stöchiometrieverhältnisse auch durch Messung vom Brechungsindex an gefertigten Feuchtigkeitsschutzschichten, beispielsweise mittels Ellipsometer und/oder Absorptionsmessung, nach der Beschichtung erfolgen, mit entsprechendem Korrekturereingriff auf den Prozess.

Beim ebenso bevorzugten Ablegen von Siliziumoxinitrid kann eine entsprechende Überwachung des Prozesses aufgrund der hohen Prozessstabilität gar entfallen.

Durch das erfindungsgemäße Vorgehen wird einerseits die Fertigungszeit von Hybrid-Disks nicht oder nur unmassgeblich verlän-

gert, der erfindungsgemäss bevorzugte Beschichtungsprozess ist ohne weiteres automatisierbar, leicht beherrschbar und integriert sich ausgezeichnet in die Beschichtungsverfahren, die ohnehin bei der Hybrid-Disk-Herstellung bevorzugt eingesetzt werden. Insbesondere durch Einsatz von unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder von unterstöchiometrischem Siliziumoxinitrid als Feuchtigkeitsschutzschichtsystemmaterial werden die Spezifikationen für die radiale Deviation derartiger Disks ohne weiteres eingehalten. Im weiteren können die bevorzugt eingesetzten Materialien durch Einsatz ungiftiger, preiswerter Rohstoffe realisiert werden, nämlich von Silizium, Sauerstoff und Stickstoff. Betont sei aber, dass insbesondere dann, wenn für das Ablegen anderer Schichtsysteme an Hybrid-Disks, nämlich des halbdurchlässigen Schichtsystems und des Reflexionsschichtsystems, andere Verfahrenstypen als Sputtern eingesetzt werden, z.B. CVD oder Plasmapolymerisation, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch zum Ablegen des Feuchtigkeitsschutzschichtsystems, nicht länger Sputtern, sondern - wie erwähnt wurde - der erwähnte Beschichtungsverfahrenstyp bevorzugt eingesetzt wird.

Wenn von den bevorzugt eingesetzten Materialien, nämlich Siliziumoxid und Siliziumoxinitrid, gesprochen wird, so ist dies dahingehend zu verstehen, dass durchaus noch weitere Elemente vorhanden sein können, z.B. in einer Verbindung $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{R}_z$, bei Siliziumoxinitrid, wobei z gegenüber x und y klein, ja sehr klein ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von Hybrid-Disks mit:

- einem ersten, in einem gegebenen Spektralband transparenten Substrat (1),

5 - dahinter, einem im gegebenen Band halbdurchlässigen Schichtsystem (2),

- dahinter, einem weiteren, im gegebenen Band transparenten Substrat (5),

- dahinter, einem Reflexionsschichtsystem (6),

10 bei dem man das halbdurchlässige Schichtsystem (2) sowie das Reflexionsschichtsystem (6) mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren gleichen Typs ablegt,

dadurch gekennzeichnet, dass man über dem ersten Substrat ein im gegebenen Spektralband transparentes Feuchtigkeits-

15 Schutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht mit einem Vakuumbeschichtungsverfahren wiederum gleichen Typs ablegt.

2. Verfahren zum Herstellen von Hybrid-Disks mit:

- einem ersten, in einem gegebenen Spektralband transparenten Substrat (1),

20 - dahinter, einem im genannten Band halbdurchlässigen Schichtsystem (2),

- dahinter, einem weiteren, im genannten Band transparenten Substrat (5),

- dahinter, einem Reflexionsschichtsystem (6),

25 dadurch gekennzeichnet, dass man über dem ersten, transparenten Substrat ein im genannten Spektralband transparentes Feuchtig-

keits-Schutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht durch Sputtern aufbringt.

3. Verfahren zum Herstellen von Hybrid-Disks mit:

- 5 - einem ersten, in einem gegebenen Spektralband transparenten Substrat (1),
- dahinter, einem im genannten Band halbdurchlässigen Schichtsystem (2),
- dahinter, einem weiteren, im genannten Band transparenten Substrat (5),
- 10 - dahinter, einem Reflexionsschichtsystem (6),

dadurch gekennzeichnet, dass man über dem ersten, transparenten Substrat (1) ein Schutzschichtsystem aus mindestens einer Schicht aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder aus mindestens einer Schicht aus Siliziumoxinitrid ablegt.

- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Typ des Vakuumbeschichtungsverfahrens Sputtern wählt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als die mindestens eine Schicht eine Schicht aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder aus Siliziumoxinitrid
20 ablegt.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Sputtern das Schutzschichtsystem aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid und/oder aus Siliziumoxinitrid ablegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
25 man als Typ des Vakuumbeschichtungsverfahrens Sputtern wählt und das Schutzschichtsystem aus unterstöchiometrischem Siliziumoxid ablegt und/oder aus Siliziumoxinitrid.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Brechungsindex des Materials des Feuchtigkeits-Schutzschichtsystems höchstens gleich dem Brechungsindex des Materials des ersten, transparenten Substrates
5 (1) wählt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bezüglich dem Brechungsindex n des Feuchtigkeits-Schutzschichtsystem-Materials folgendes gewählt wird:

$$1,47 \leq n \leq 1,7,$$

10 bevorzugt $1,5 \leq n \leq 1,6,$

insbesondere bevorzugt $n \leq 1,57.$

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für die Extinktionskonstante k des Feuchtigkeitsschutzschichtsystem-Materials gewählt wird:

15 $10^{-4} \leq k \leq 5 \times 10^{-3}$

bevorzugt $k \leq 10^{-3}.$

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Feuchtigkeitsschutzschichtsystem durch reaktives Sputtern eines Siliziumtargets in Sauerstoff
20 und/oder Sauerstoff und Stickstoff enthaltender Atmosphäre ablegt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch Ablegen einer unterstöchiometrischen Siliziumoxidschicht und/oder einer Siliziumoxinitridschicht als Feuchtigkeitsschutzschichtsystem mit einer Systemdicke von mindestens
25 10 nm und, bevorzugt, von höchstens 50 nm.

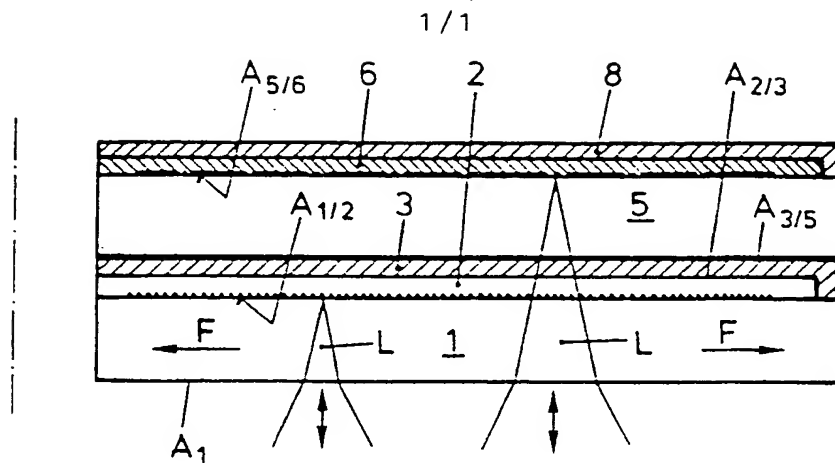


FIG. 1

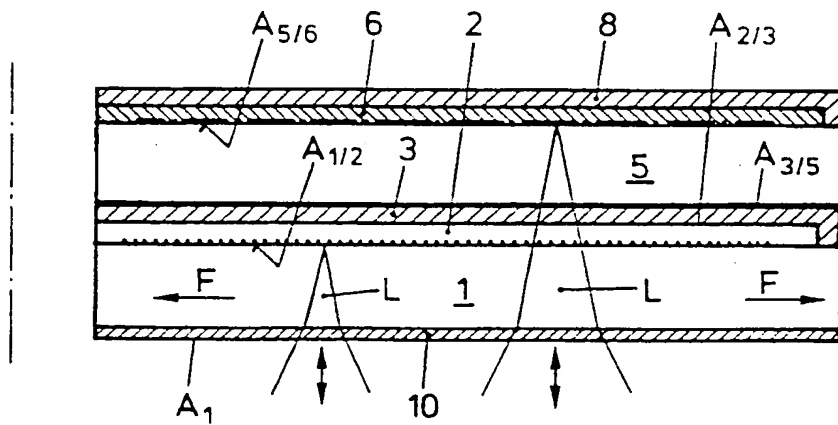


FIG. 2

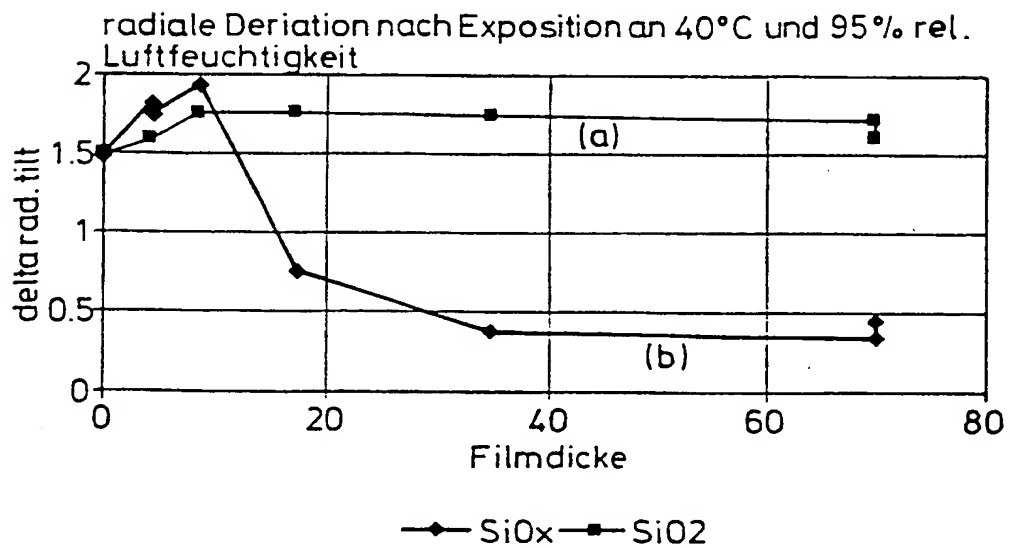


FIG. 3

SEARCHED

INDEXED

SERIALIZED

FILED

APR 1964

FBI

MEMPHIS

4-15-64

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

10:00 AM

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 00/00249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G11B7/24 G11B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 516 178 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2 December 1992 (1992-12-02) abstract column 6, line 24 - line 49; figure 6	1,2,4
A	---	3,5-12
Y	EP 0 762 406 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 12 March 1997 (1997-03-12) the whole document	1,2,4
A	---	3,5-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31 October 1995 (1995-10-31) & JP 07 141696 A (PIONEER ELECTRON CORP), 2 June 1995 (1995-06-02) abstract ---	1-12
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2000

Date of mailing of the international search report

21/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Annibal, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 00/00249

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 467 705 A (SHARP KK.) 22 January 1992 (1992-01-22) figure 1; example 1	1-12
A	US 5 450 380 A (TOIDE YUKARI ET AL) 12 September 1995 (1995-09-12) column 2, line 34 - line 43 column 4, line 28 - column 6, line 60; figure 12	1-3
A	EP 0 834 874 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 8 April 1998 (1998-04-08) abstract column 12, line 10 - line 26; figure 1	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

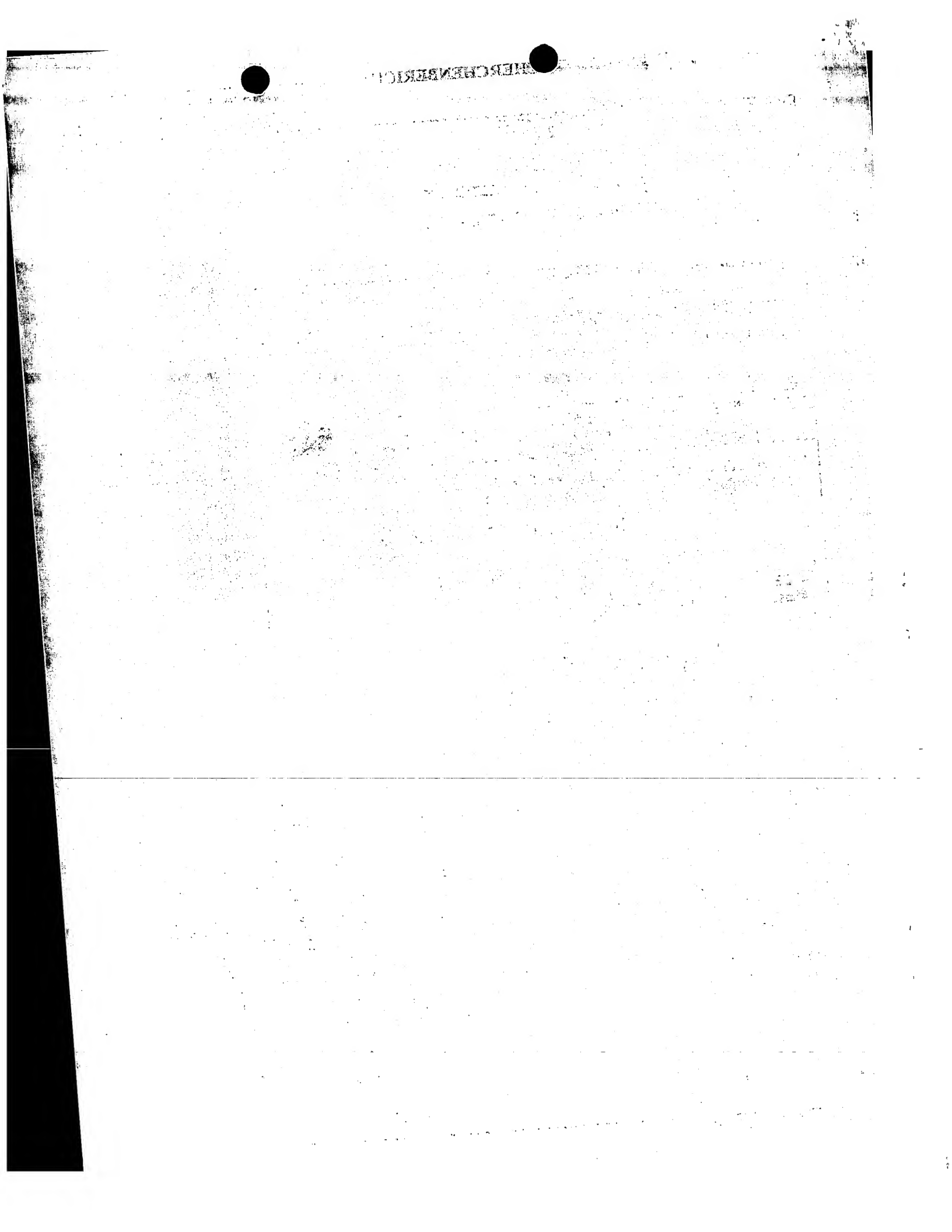
information on patent family members

International Application No

PCT/CH 00/00249

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0516178 A	02-12-1992	JP 4353641 A	08-12-1992
		DE 69218292 D	24-04-1997
		DE 69218292 T	26-06-1997
EP 0762406 A	12-03-1997	US 5965228 A	12-10-1999
		WO 9709715 A	13-03-1997
		DE 29614938 U	06-02-1997
		JP 9265659 A	07-10-1997
JP 07141696 A	02-06-1995	NONE	
EP 0467705 A	22-01-1992	CA 2047163 A,C	21-01-1992
		DE 69112936 D	19-10-1995
		DE 69112936 T	18-04-1996
		JP 4364248 A	16-12-1992
		US 5490131 A	06-02-1996
US 5450380 A	12-09-1995	JP 4021939 A	24-01-1992
		JP 4026935 A	30-01-1992
EP 0834874 A	08-04-1998	JP 10112028 A	28-04-1998
		JP 10112063 A	28-04-1998
		JP 10250225 A	22-09-1998
		JP 10258572 A	29-09-1998

RESEARCH REPORT



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G11B7/24 G11B7/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 516 178 A (NIPPON ELECTRIC CO) 2. Dezember 1992 (1992-12-02) Zusammenfassung Spalte 6, Zeile 24 - Zeile 49; Abbildung 6	1,2,4
A	---	3,5-12
Y	EP 0 762 406 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 12. März 1997 (1997-03-12) das ganze Dokument	1,2,4
A	---	3,5-12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31. Oktober 1995 (1995-10-31) & JP 07 141696 A (PIONEER ELECTRON CORP), 2. Juni 1995 (1995-06-02) Zusammenfassung ---	1-12
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Annibal, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 467 705 A (SHARP KK) 22. Januar 1992 (1992-01-22) Abbildung 1; Beispiel 1 ---	1-12
A	US 5 450 380 A (TOIDE YUKARI ET AL) 12. September 1995 (1995-09-12) Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 43 Spalte 4, Zeile 28 - Spalte 6, Zeile 60; Abbildung 12 ---	1-3
A	EP 0 834 874 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 8. April 1998 (1998-04-08) Zusammenfassung Spalte 12, Zeile 10 - Zeile 26; Abbildung 1 -----	3

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 00/00249

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0516178 A	02-12-1992	JP 4353641 A DE 69218292 D DE 69218292 T	08-12-1992 24-04-1997 26-06-1997
EP 0762406 A	12-03-1997	US 5965228 A WO 9709715 A DE 29614938 U JP 9265659 A	12-10-1999 13-03-1997 06-02-1997 07-10-1997
JP 07141696 A	02-06-1995	KEINE	
EP 0467705 A	22-01-1992	CA 2047163 A,C DE 69112936 D DE 69112936 T JP 4364248 A US 5490131 A	21-01-1992 19-10-1995 18-04-1996 16-12-1992 06-02-1996
US 5450380 A	12-09-1995	JP 4021939 A JP 4026935 A	24-01-1992 30-01-1992
EP 0834874 A	08-04-1998	JP 10112028 A JP 10112063 A JP 10250225 A JP 10258572 A	28-04-1998 28-04-1998 22-09-1998 29-09-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)